

О. А. Гордієнко<sup>1</sup>  
О. А. Гуменчук<sup>2</sup>  
Т. С. Тітов<sup>1</sup>

## АНАЛІЗ РЕАКЦІЇ ДИТІОКАРБОКСИЛЮВАННЯ *n*-БУТАНОЛУ СІРКОВУГЛЕЦЕМ В ПРИСУТНОСТІ ГІДРОКСИДУ КАЛІЮ

<sup>1</sup>Вінницький національний технічний університет;

<sup>2</sup>Вінницький науково-дослідний експертно-криміналістичний центр МВС України

*Досліджено процес хімічного вилучення сірковуглецю із бензольного розчину шляхом дитіокарбоксілювання *n*-бутилового спирту в лужному середовищі. Склад та будову синтезованих ксантогенатів доведено елементним аналізом та ІЧ-спектроскопією дифузного відбиття, відповідно.*

**Ключові слова:** сірковуглець, дитіокарбоксілювання, ксантогенати металів.

### Вступ

Сірковуглець, як високотоксичний компонент відходів хімічних, коксохімічних та металургійних виробництв, суттєво забруднює навколишнє середовище та вимагає розроблення промислових технологій його вилучення [1]. Водночас, отримані при цьому сполуки, наприклад ксантогенати перехідних 3d-металів є ефективними додатками до індустриальних олів [2—4], консистентних мастил [5, 6] та флотаційних реагентів в гірничодобувній промисловості [7, 8]. Важливим також є дослідження деяких теоретичних питань їх комплексоутворення у водно-органічних та органічних розчинах [9] та використання в аналітичній практиці [10].

У зв'язку з широким спектром можливого практичного використання бутилксантогенатів лужних металів та їх метал-хелатів, *метою роботи* є дослідження реакції дитіокарбоксілювання *n*-бутилового спирту сірковуглецем в присутності гідроксиду калію, а також встановлення складу та будови синтезованих сполук.

### Експериментальна частина

*n*-Бутиловий спирт та відповідні неорганічні солі використовували марки «ч». Сірковуглець використовували у вигляді 32 % бензольного розчину.

Метали в синтезованих метал-хелатах визначали методом атомно-абсорбційної спектроскопії, сульфур — методом Шенігера [11]. ІЧ-спектри поглинання зразків в діапазоні 400—4000 см<sup>-1</sup> реєстрували на Фур'є-спектрометрі Nicolet iS10 фірми Thermo Fisher Scientific. Частоти поглинання синтезованих сполук ідентифікували на основі монографій [12, 13] та оригінальних робіт [14].

*n*-Бутилксантогенат калію **3**. В тригорлу колбу на 250 мл, обладнану механічною мішалкою, зворотним холодильником та льодовою банею для охолодження реакційної маси, завантажували 6,6 г (0,1 моль) гідроксиду калію, 18,3 мл (0,2 моль) *n*-бутанолу та розчиняли протягом 60 хв за температури 20...26 °С. Далі реакційну масу охолоджували до 0...8 °С та за енергійного перемішування протягом 3 хв додавали 26 мл (0,1 моль) бензольного розчину CS<sub>2</sub>, витримували реакційну масу протягом 10 хв за цієї температури. Утворений кристалічний осад відфільтровували та висушували. Вихід бутилксантогенату калію — 10,9 г (58 %). Дані елементного аналізу та інші фізико-хімічні характеристики сполуки **3** наведено в табл. 1.

(*n*-Бутилксантогенато)купрум(І) **4**. 3,1 г (0,016 моль) *n*-бутилксантогенату калію в конічній колбі розчиняли в 65 мл ацетону, розчин фільтрували. 1,5 г (0,008 моль) ацетату купруму(ІІ) розчиняли в процесі нагрівання в суміші розчинників (40 мл ацетону + 40 мл метанолу). Протягом 30 хв до розчину *n*-бутилксантогенату калію за постійного перемішування та охолодження поступово додавали розчин ацетату купруму(ІІ). Реакційну масу витримували протягом 65 хв, утворе-



**Характеристичні частоти коливань синтезованих *n*-бутилксантогенатів металів загальної формули  $[n-C_4H_9OC(=S)]_nM$**

M	Коливання алкільної групи		Коливання $\nu_1$ $\text{>C-O, cm}^{-1}$	Коливання $\nu_1$ $\text{>C=S, cm}^{-1}$	Коливання $\nu_2$ $\text{C-O}_{\text{сим}}, \text{cm}^{-1}$	Коливання $\nu_2$ $\text{C=S, cm}^{-1}$
	C-H, $\nu$ , $\text{cm}^{-1}$	CH <sub>3</sub> , $\delta$ , $\text{cm}^{-1}$				
K <sup>+</sup>	3004 <sub>ср</sub> 2928 <sub>с</sub>	1443 <sub>д.с</sub> 1430 <sub>с</sub>	1212 <sub>ср</sub>	1145 <sub>д.с</sub>	1094 <sub>с</sub>	1059 <sub>с</sub>
Cu <sup>+</sup>	3038 <sub>сл</sub> 2997 <sub>ср</sub>	1431 <sub>с</sub> 1445 <sub>пл</sub>	1225 <sub>д.с</sub>	1161 <sub>д.с</sub>	1092 <sub>с</sub>	1064 <sub>с</sub>
Co <sup>2+</sup>	3024 <sub>сл</sub> 2933 <sub>ср</sub>	1432 <sub>с</sub>	1226 <sub>с</sub>	1168 <sub>д.с</sub>	1096 <sub>с</sub>	1065 <sub>с</sub>
Ni <sup>2+</sup>	3028 <sub>сл</sub> 2934 <sub>ср</sub>	1439 <sub>с</sub>	1230 <sub>с</sub>	1171 <sub>д.с</sub>	1098 <sub>с</sub>	1066 <sub>с</sub>

*Примітка.* Скорочення: д.с — дуже сильні, с — сильні, ср — середні, сл — слабкі.

Наведені в табл. 2 дані спектральних досліджень показують, що на відміну від ІЧ-спектрів дитіокарбаматів [9] спектри ксантогенатів мають складніший характер, що пов'язано з накладанням валентних коливань груп  $\nu(\text{C}=\text{S})_{\text{асим}}$  та  $\nu(\text{C}-\text{O})$ . Однак при цьому необхідно відмітити, що надійно інтерпретуються валентні та деформаційні коливання метильної групи в області, відповідно, 3008...2934  $\text{cm}^{-1}$  та 1450...1431  $\text{cm}^{-1}$ , а також їх зміщення на 14...23  $\text{cm}^{-1}$  у високочастотну область у випадку утворення метал-хелатів Купруму(I) та Цинку. Інформативними є також сильні валентні коливання  $\nu_1(\text{>C-O})$  групи в області 1230...1203  $\text{cm}^{-1}$  та їх зміщення у високочастотну область у випадку утворення хелатів Купруму(I) та Цинку на 16...27  $\text{cm}^{-1}$ . Комплексоутворення практично не впливає на зміщення валентних коливань  $\nu_2(\text{C-O})$  та  $\nu_2(\text{C=S})$  груп, водночас як їх сильні валентні коливання ( $\nu_1(\text{>C-O})$  і  $\nu_1(\text{>C=S})$ ) в області, відповідно, 1203  $\text{cm}^{-1}$  та 1134  $\text{cm}^{-1}$  зміщуються при комплексоутворенні на 15...40  $\text{cm}^{-1}$ .

Наведені в табл. 2 дані показують, що спектри *n*-бутилксантогенатів мають складніший характер через накладання валентних коливань груп  $\nu(\text{C=S})_{\text{асим}}$  та  $\nu(\text{C-O})$ . Водночас надійно інтерпретуються валентні та деформаційні коливання бутильної групи в області, відповідно, 3004...2928  $\text{cm}^{-1}$  та 1443...1430  $\text{cm}^{-1}$ , а також їх зміщення у високочастотну область у випадку утворення метал-хелатів Купруму(I), Кобальту(II), Ніколу(II). Інформативними є також сильні валентні коливання  $\nu_1(\text{>C-O})$  групи в області 1212  $\text{cm}^{-1}$  та їх зміщення у високочастотну область у випадку утворення хелатів на 13...18  $\text{cm}^{-1}$ . Комплексоутворення незначною мірою впливає на зміщення валентних коливань  $\nu_2(\text{C-O})$  та  $\nu_2(\text{C=S})$  груп, в той час як їх сильні коливання ( $\nu_1(\text{>C-O})$  і  $\nu_1(\text{>C=S})$ ) в області, відповідно, 1212  $\text{cm}^{-1}$  та 1145  $\text{cm}^{-1}$  зміщуються при комплексоутворенні на 18...26  $\text{cm}^{-1}$ .

### Висновки

1. Встановлено принципову можливість хімічного вилучення сірковуглецю з бензолного розчину шляхом його взаємодії з *n*-бутиловим спиртом в лужному середовищі.
2. Склад та будову синтезованих ксантогенатів калію та деяких 3d-металів доведено елементним аналізом та ІЧ-спектроскопією дифузного відбиття, відповідно.

### СПИСОК ВИКОРИСТАНОЇ ЛІТЕРАТУРИ

1. Тітов Т. С. Підвищення екологічної безпеки коксохімічних виробництв хімічним вилученням сірковуглецю із бензолної фракції : дис. ... канд. хім. наук : 21.06.01 / Тарас Сергійович Тітов. — К, 2016. — 191 с.
2. Кулиев А. М. Химия и технология присадок к маслам и топливам / А. М. Кулиев. — Л. : Химия, 1985. — 312 с.
3. Дитиокарбаматы и их комплексные соединения как присадки к смазочным материалам / [А. П. Ранский, О. А. Гордиенко, С. П. Прокопчук и др.] // Проблемы химмотологии : III Міжнародна науково-технічна конф. : матеріали конф. — Одеса : Астропринт, 2010. — С. 22—23.
4. Бисксантогенаты и бисдитиокарбаматы как присадки к смазочным маслам / [А. М. Кулиев, Ч. А. Юсифов, М. А. Кулиева и др.] // Химия и технология топлив и масел. — 1989. — № 2. — С. 15—16.

5. Пат. 5034142 США, C10M 135/14, C10M 137/06. Lubricating oil containing a Nickel alkoxyalkylxanthate, a dioxanthogen, and Zinc dialkyldithiophosphate / Habeeb J. J., Singhal G. H. — № 404031 ; заявл. 07.09.1989 ; опубл. 23.07.1991.
6. Пат. 7763744 США, C07F 11/00, C10M 159/18. Molybdenum dialkyldithiocarbamate compositions and lubricating compositions containing the same / Tynik R. J., Donnelly S. G., Karol T. J. — № 11/363896 ; заявл. 28.02.2006 ; опубл. 27.07.2010.
7. Шека З. А. Ксантогенаты металлов / З. А. Шека, Е. Е. Крисс // Работы по химии растворов и комплексных соединений. — К. : изд-во АН УССР. — 1959. — Вып. 2. — С. 135—162.
8. Zohir N. Synthesis and Structural Characterization of Xanthate (KEX) in Sight of Their Utilization in the Processes of Sulphides Flotation / N. Zohir, M. Bouhenguel, A. E. Djebaili // J. Miner. Mater. Character. Eng. — 2009. — Vol. 8, № 6. — P. 469—477.
9. Хитрич Н. В. Синтез, строение и свойства координационных соединений кобальта(II, III) с производными дитиокарбаминовой кислоты : дисс. ... канд. хим. наук : 02.00.01 / Николай Владимирович Хитрич. — Одесса, 2015. — 217 с.
10. Бырько В. М. Дитиокарбаматы / В. М. Бырько. — М. : Химия, 1984. — 342 с.
11. Климова В. А. Основные микрометоды анализа органических соединений / В. А. Климова. — М. : Химия. — 1975 г. — 224 с.
12. Накамото К. ИК-спектры и спектры КР неорганических и координационных соединений / К. Накамото ; под. ред. Ю. А. Пентина. — М. : Мир, 1991. — 536 с.
13. Беллами Л. Инфракрасные спектры сложных молекул / Л. Беллами. — М. : изд-во иностранной литературы, 1963 г. — 591 с.
14. Локальное окружение кобальта(II) в дитиокарбаматных комплексах, их магнитные и спектральные свойства / [Н. В. Хитрич, В. Г. Власенко, И. И. Сейфуллина и др.] // Журн. общ. химии. — 2014. — Т. 84, вып. 3. — С. 500—507.
15. Беккер Г. Введение в электронную теорию органических реакций / Г. Беккер. — М. : Мир, 1977. — 658 с.
16. Альберт А. Константы ионизации кислот и оснований / А. Альберт, Е. Сергент. — М. : Химия, 1964. — 180 с.

Рекомендована кафедрою хімії та хімічної технології ВНТУ

Стаття надійшла до редакції 21.02.2017

**Гордієнко Ольга Анатоліївна** — канд. техн. наук, доцент, доцент кафедри хімії та хімічної технології;  
**Тітов Тарас Сергійович** — канд. хім. наук, асистент кафедри хімії та хімічної технології, e-mail: tarastitov88@gmail.com .

Вінницький національний технічний університет, Вінниця;

**Гуменчук Олександр Андрійович** — судовий експерт.

Вінницький науково-дослідний експертно-криміналістичний центр МВС України

**O. A. Gordienko<sup>1</sup>**  
**O. A. Gumenchuk<sup>2</sup>**  
**T. S. Titov<sup>1</sup>**

## Dithiocarboxylation Reaction of *n*-Butanol by Carbon Disulfide at Presence of Potassium Hydroxide

<sup>1</sup>Vinnytsia National Technical University;

<sup>2</sup>Vinnytsia Research Forensic Center of Ministry of Interior of Ukraine;

*There has been investigated the process of the chemical extraction of carbon disulfide from benzene solution by the dithiocarboxylation of *n*-butyl alcohol in an alkaline environment. The composition and structure of the synthesized xanthates have been proved respectively by elemental analysis and infrared spectroscopy of diffuse reflection .*

**Keywords:** carbon disulfide, dithiocarboxylation, xanthates.

**Gordienko Olha A.** — Cand. Sc. (Eng.), Assistant Professor, Assistant Professor of the Chair of Chemistry and Chemical Technology;

**Titov Taras S.** — Cand. Sc. (Chemistry), Assistant of the Chair of Chemistry and Chemical Technology, e-mail: tarastitov88@gmail.com ;

**Gumenchuk Oleksandr A.** — Legal Expert

О. А. Гордиенко<sup>1</sup>  
А. А. Гуменчук<sup>2</sup>  
Т. С. Титов<sup>1</sup>

## Реакция дитиокарбокислирования *n*-бутанола сероуглеродом в присутствии гидроксида калия

<sup>1</sup>Винницкий национальный технический университет;

<sup>2</sup>Винницкий научно-исследовательский экспертно-криминалистический центр МВД Украины

*Исследован процесс химического извлечения сероуглерода из бензольного раствора путем дитиокарбокислирования *n*-бутилового спирта в щелочной среде. Состав и строение синтезированных ксантогенатов доказаны, соответственно, элементным анализом и ИК-спектроскопией диффузного отражения.*

**Ключевые слова:** сероуглерод, дитиокарбокислирование, ксантогенаты металлов.

**Гордиенко Ольга Анатольевна** — канд. техн. наук, доцент, доцент кафедры химии и химической технологии;

**Титов Тарас Сергеевич** — канд. хим. наук, ассистент кафедры химии и химической технологии, e-mail: tarastitov88@gmail.com ;

**Гуменчук Александр Андреевич** — судебный эксперт